

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-046133

(43)Date of publication of application : 15.03.1984

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

C07C 1/04

C07C 9/02

(21)Application number : 57-155560

(71)Applicant : TAKEGAMI YOSHINOBU
INUI SATOYUKI
KANSAI COKE & CHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 06.09.1982

(72)Inventor : TAKEGAMI YOSHINOBU
INUI SATOYUKI
NISHIDA SEIJI
ISHIGAKI YOSHIAKI
UBA MASANOBU

(54) CATALYST FOR PREPARING HIGH CALORIE GAS, PREPARATION THEREOF AND PREPARATION OF HIGH CALORIE GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a catalyst for preparing high calorie gas, by supporting ferrous metal as a catalyst substrate in combination with manganese oxide and platinum group metal by a carrier comprising silica and/or alumina.

CONSTITUTION: Ferrous metal as a catalyst substrate is supported in combination with manganese oxide and platinum group metal on a carrier comprising silica and/or alumina. In this case, the ferrous metal is used in an amount of 3W15wt%; manganese oxide is used in such an amount that the atomic ratio of the ferrous metal element and the manganese element satisfies (5:1)W(5:4) and the platinum group metal is in such an amount that the atomic ratio of the ferrous metal element and the platinum group metal element satisfies (30:1)W (5:2). An especially pref. method in preparing this catalyst is one wherein the platinum group metal is at first supported by the carrier of silica or alumina and the ferrous metal and manganese oxide are subsequently supported simultaneously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A)

昭59—46133

① Int. Cl.³
B 01 J 23/89
C 07 C 1/04
C 9/02

識別記号

庁内整理番号
6674—4G
8217—4H
8217—4H

② 公開 昭和59年(1984)3月15日

発明の数 4
審査請求 有

(全 16 頁)

④ 高カロリーガス製造用触媒とその製造法および高カロリーガスの製造法

① 特 願 昭57—155560
② 出 願 昭57(1982)9月6日
③ 発 明 者 武上善信
京都市左京区修学院高部町5番地
④ 発 明 者 乾智行
城陽市大字寺田小字正道35—21
⑤ 発 明 者 西田清二
宝塚市中山台1丁目3の15
⑥ 発 明 者 石垣喜章

三木市志染町東自由が丘2丁目4
12

⑦ 発 明 者 姥政信
尼崎市元浜町5の89
⑧ 出 願 人 武上善信
京都市左京区修学院高部町5番地
⑨ 出 願 人 乾智行
城陽市大字寺田小字正道35—21
⑩ 出 願 人 関西熱化学株式会社
尼崎市大浜町2丁目23番地
⑪ 代 理 人 弁理士 植木久一

明 細 書

1. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法および高カロリーガスの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒成分としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属を組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：5～15%（重量、以下同じ）

酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子

比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカまたはアルミナよりなる担体に、白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンと同時に担持させる第2工程とよりなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：5～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である触媒を製造する特許請求

求の範囲第5～7項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

但シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

但鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである触媒を用いる特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

但白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである触媒を用いる特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

但鉄族金属：5～15重、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)～(5:2)を満足する量である触媒を用いる特許

請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

但シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させて第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスあるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の化合物と白金族^{金属}とを組み合わせて担持させる第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

但白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである第1触媒を用いる特許請求の範囲第13項記載の高カロリーガスの製造法。

但鉄族金属：5～15重、白金族金属：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白

金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)～(5:2)を満足する量である第1触媒を用いる特許請求の範囲第13又は14項記載の高カロリーガスの製造法。

3. 説明の詳細な説明

本発明は、低カロリーガスから高カロリーガスを得るための触媒、その製造および、水素と一酸化炭素を含むガスあるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスから炭素数1～4の炭化水素を含む高カロリー燃料用ガスを製造する方法に関するものである。

都市ガスとしては、従来、コークス炉ガスが主を占めてきたが、近年生活環境の保護、供給方式の合理化、無公害性等の観点から見直しが行われ、高カロリー天然ガスへの転換が急ピッチで進められている。その為コークス炉ガスは都市ガスとしての用途をせばめられつつあるが、蒸解炉等による副産物コークスの生産に伴って膨大な量が副生するので、この有効な用途を開発することが重要課題となっている。ところでこのコーク

ス炉ガスを今後とも燃料用として活用していくためには現在の低カロリー性を改善し、天然ガスに匹敵し得る様な高カロリーガスに変換することが必要である。

従来、代替天然ガス(SNG)の製造法としては、石炭系資源からのガス、例えば石炭ガス化ガスからメタンを合成するか、またはコークス炉ガスに高価なナフサやLPGを添加し調整改質してメタン化する方法等が提案されている。ここで得られる、メタン主体のSNGはせいぜい9,000kcal/Nm³ないしそれ以下のカロリーを有するに過ぎず、天然ガスなみの都市ガスとして供給するためにはLPG等を添加して増熱する必要がある。本発明者等は上述の事情に鑑み、より高いカロリーを有する燃料用ガスを得べく種々研究し、その結果本発明を完成した。

即ち本発明の目的をより具体的に述べると、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガス(以下、単に低カロリーガスと称す)を、従来知られている方法よ

りもはるかに高カロリーのガスに変換することのできる3元組成系触媒その製造法およびその触媒を使用して高カロリーガスを製造する方法を提供しようとするにある。即ち本発明は、上述の触媒に低カロリーガスを接触させることにより、メタンのほか、炭素数が2〜4の炭化水素をも含む高カロリーガスに変換することを目的とするものである。尚低カロリーガスを炭化水素含有高カロリーガスに変換する場合、一般に二酸化炭素が副生するので、従来はこれを分離除去していたといういきさつがある。そこで本発明者等は、2系統の3元組成系触媒を組み合わせることにより、この副生二酸化炭素を同時に炭化水素化する方法を提供することを目的として掲げており、この目的が達成されれば二酸化炭素の分離操作を必要としないという利点が發揮される。

本発明をさらに詳細に説明する。まず本発明の触媒における担体はシリカまたはアルミナであるが、一般に市販されているもの、例えば比表面積が200 m²/g以下の範囲のものを使用すること

る。即ち上記手順にしたがって各触媒成分を担持させて得られる触媒は、低カロリーガスをC₁〜C₄の炭化水素を含む高カロリーガスに変換する能力が有効に發揮されるが、上記以外の方法、例えば鉄族金属と酸化マンガンを先に担持させ、そのあとで白金族金属を担持させるとか、白金族金属と酸化マンガンと鉄族金属を同時に担持させたものでは3元組成系触媒としての複合効果が充分發揮されず炭素数1〜4の炭化水素を含む高カロリーガスを得ることは極めて困難であることが本発明者等によつて確認された。本発明の触媒は、前記の基本的構成によつて製造されるが、それをさらに具体的に述べると、シリカまたはアルミナ担体に、鉄族金属、マンガン、白金族金属を、硝酸塩水溶液または塩化物水溶液の形で吸着、浸漬等の手段により含浸させたあと、乾燥、アンモニア処理、熱分解、水素還元等の工程を順次施すことによつて調製することができる。なお、アンモニア処理工程は省略できる場合もある。

本発明触媒の具体的な調整例を示すと次の通り

ができる。上記のような担体に担持させる触媒の基質としては鉄族金属が用いられるが、鉄族金属としては、コバルトと鉄が特に好ましい。そして本発明の触媒は、この基質金属にマンガンの化合物および白金族金属例えばルテチウム、ロジウム、パラジウム、白金およびイリジウム等を含み合わせて前記担体上に担持させたものである。

上記組み合わせにおいて、触媒基質となる鉄族金属の担持量と白金族金属に対して5〜15%（重量比、以下同じ）、特に好ましくは4〜12%である。また、酸化マンガンの担持量と鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）〜（5：4）の範囲を満足する様に設定され、また白金族金属の担持量と鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）〜（5：2）の範囲を満足する様に設定される。

本発明の触媒を調製するに当つて特に好ましい方法としてシリカまたはアルミナの担体に、まず白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる第2工程とよりな

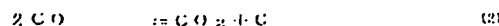
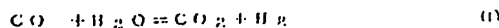
である。

まず、シリカまたはアルミナよりなる成形担体は、その細孔容積と等量の白金族金属硝酸塩または硝酸塩の水溶液を含浸させ、常温でゆるやかに担体を乾燥させながら風乾する。つぎに上記触媒物を、10〜11%アンモニアと2〜6%水蒸気を含む雰囲気中に2〜8分間曝露する。その後、窒素中で約350℃まで加熱し、含浸されている白金族金属硝酸塩または硝酸塩物を分解して氧化物とする。これを不活性ガスで希釈した水素濃度10〜20%の気流中で常温から400℃まで昇温し同温度で80分間保持して還元し、再び同気流中で常温まで冷却する。このようにして得られた白金族金属担持体に前記と同じ含浸法により、鉄族金属の例えば硝酸塩水溶液と、マンガンの例えば硝酸塩水溶液との混合溶液を含浸させる。ついで前記白金族金属を担持させる場合と同様に風乾、アンモニア処理、熱分解、水素還元等の工程を施すことにより、所望の3元組成系触媒を得ることができる。本発明の3元組成系触媒に、低

カロリーガス例えばコークスガス、ナフサ重質油の水蒸気収縮ガス更には水性ガスや石炭ガス化ガス等を接触させると、これらガスは、メタンのほか、 $C_2 \sim C_4$ の炭化水素を相対高濃度を含む高カロリーガスに要換される。

本発明の触媒によつて、低カロリーガスを炭数 $1 \sim 4$ の炭化水素を含む高カロリーガスに要換するには、例えばつきのようにして行なうことができる。すなわち、以上のようにして得られた触媒を反応塔に充填し、触媒層の温度を $150 \sim 300^\circ C$ 、好ましくは $180 \sim 240^\circ C$ に調節しながら $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2 G$ 、好ましくは $10 \sim 20 \text{ kg/cm}^2 G$ の加圧下に触媒容積 1 l 当り、 $1 \sim 10 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \text{ m}^3/\text{hr}$ の低カロリーガスを導入する。そうすると触媒層内では、炭数は $1 \sim 4$ の炭化水素を含有する高カロリーガスが生成するがその際、副生した水が次の(1)式で示すように、原料低カロリーガス中の一酸化炭素とシフト反応を起して二酸化炭素を副生する。また、場合によつては、(2)式により原料低カロリー

ガス中の一酸化炭素それ自体が平衡化反応を起し、二酸化炭素を副生することもある。



本発明では、上記炭化水素化反応による副生二酸化炭素ガスが混入している $C_1 \sim C_4$ ガスをシリカまたはアルミナよりなる担体にニッケル、希土類元素酸化物及び白金族金属を担持させた8元組成系触媒に引続き接触させることにより、副生二酸化炭素をもメタンに要換させることに成功した。

上記の副生二酸化炭素をメタンに要換させる8元組成系触媒について説明すると、その調製に当たっては、担体が例えば $2 \sim 4 \text{ mm}$ の粒状シリカまたはアルミナ(市販品を必要に応じて乾燥し、水分を除去したものでよい)が担体として使用される。上記担体に担持させる触媒担持質がニッケルであり、この基質金属に希土類元素酸化物(例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、トリウム、またはサマリウムの酸化物の一種)と白金族金属

(例えばルテニウム、白金、パラジウム、ロジウム、またはイリジウムの一種)を組み合わせたものであるが、触媒効果および経済性を考慮した場合は、前希土類元素の酸化物として炭化ランタンや酸化セリウムが、また白金族金属としてはルテニウムやパラジウムが最も好ましいものとして挙げることができる。上記組み合わせにおいて、触媒担持質となるニッケルの担持量は全触媒に対して $3 \sim 12 \text{ wt\%}$ 、とくに好ましくは $4 \sim 6 \text{ wt\%}$ の範囲である。また希土類元素の酸化物はニッケル元素対希土類元素の原子比が $(2:1) \sim (10:1)$ を満足する様に規定し、更に白金族金属はニッケル元素対白金族金属元素の原子比が $(10:1) \sim (30:1)$ を満足する様に規定して各々担持させることが好ましい。なお、各触媒成分を、上記範囲を超えて担持させても触媒効果はそれ以上向上せず、むしろ担体細孔の閉塞等を起して触媒性能が却つて低下する傾向があるので好ましくない。この8元組成系触媒の調製に当たっては、シリカまたはアルミナの粒状担体に、ニッケル、希

土類元素、および白金族金属を、例えば硝酸塩水溶液の形で溶解、散布、担体の表面に均一に含浸させ、自然乾燥または $60 \sim 100^\circ C$ の加温乾燥に付した後アンモニア処理、部分解、および水素還元を行う。またこの調製を調整するに当たっては、ニッケル、希土類元素酸化物および白金族金属についてそれぞれ別個に任意の順序で、あるいはその2種以上を組み合わせてシリカまたはアルミナの粒状担体に担持させるが、該担体には、白金族金属を担持させ、ついでニッケルと希土類元素酸化物を同時に担持させるような手順で行なつて得られる触媒は、二酸化炭素から炭化水素への変換性が特に好ましい。

なお触媒の具体的な調整例を示すと次の通りである。すなわち、シリカまたはアルミナの粒状担体に、白金族金属類例えば硝酸塩や塩化物の水溶液を、担体の空隙を充填する量だけ含浸させ、風乾又は $60 \sim 100^\circ C$ で加温乾燥する。このときの白金族金属の硝酸塩や塩化物の濃度は含浸液中に所定の担持量が含有されるようにし、乾燥後

アンモニア熱処理後大気中で前記含鉄物を350℃に加熱することによつて前記硝酸塩や塩化物を分解する。このようにして得られた白金族金属担持体に、ニッケル無機酸塩例えば硝酸塩の水溶液と希土類元素の無機酸塩例えば硝酸塩の水溶液との混合溶液を含浸させ、前記白金族金属を担持させた場合と同様に乾燥、アンモニア熱処理、熱分解を行ない、更にこれを不活性ガスで希釈した水蒸気濃度10~20%の気流中で常温から400℃まで昇温し、同温度で80分間保持して還元し、ついで同気流中で常温まで冷却することによつて触媒の調製を完成する。

本発明により高カロリーガスを生成させるに當つては、前記鉄族金属-マンガン酸化物-白金族金属よりなる第1の8元組成系触媒を充填した反応塔に、前記の条件で原料の低カロリーガスを導入する。ここで生成したガス中に副生二酸化炭素が含有される場合には引きつづいて該ガスを、ニッケル-希土類元素酸化物-白金族金属からなる第2の8元組成系触媒の充填された別の反応塔に導入する

スを得るに當つて、ニッケル、希土類元素酸化物、白金族金属よりなる第2の8元組成系触媒を組み合わせて使用することにより、副生二酸化炭素を完全にメタン化することができるから、二酸化炭素の分離回収装置が不要であり、プロセス上極めて有利である。

次に、本発明を実施例によつて説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例を少ししやくして種々変更実施することができる。尚説明中「部」とあるのは重量部を要す。

実施例1

比表面積170m²/gの市販アルミナ担体(5.09部)に、 $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$ (0.107部)を水(4部)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに乾燥しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容量分のアンモニアと6容量分の水蒸気になるように調整した雰囲気中120秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに水蒸気濃度20容量分を含む湿気流を導通しながら電気炉で常温から

か、あるいは、上記2種の触媒を1つの反応塔に直列に充填しておき、低カロリーガスをまず本発明の鉄族金属-酸化マンガン-白金族金属からなる第1の8元組成系触媒層に接触させ、つぎに、第2の8元組成系触媒層に接触させるようにしてもよい。この場合における第1の触媒層は二酸化炭素の転化率が100%に達するのに必要な最少層、第2の触媒層は含有される二酸化炭素の転化率が100%に達するのに必要な量であればよい。なお、実際の操作では、第1の触媒層の温度よりも、第2の触媒層の温度を約50℃程度高く保持する方が二酸化炭素の炭化水素への完全転化がより容易となる。

本発明の触媒に低カロリーガスを接触させた場合は、従来の触媒では達成されなかつた「原料ガス中の全炭素酸化物の完全利用」が果され、しかも、従来の触媒に比べて炭化数2~4の炭化水素をより多く含む高カロリーガスを取得することができる。さらに、本発明の触媒を使用した場合に炭化数2~4の炭化水素を含む高カロリーガ

400℃まで昇温し、その温度で80分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(5.13部)を得た。このルテニウム触媒に $CO(NH_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.4部)および $Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.26部)を水(4部)に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、炭化処理を行い5% CO -0.9% H_2O -0.85% H_2 を保持させた第2の8元組成系触媒(5.87部)を得た。

実施例2

比表面積100m²/gの市販シリカ担体(6.87部)に、 $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$ (0.057部)を水(5部)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに乾燥しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容量分のアンモニアと6容量分の水蒸気になるように調整した雰囲気中120秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに、水蒸気濃度20容量分を含む湿気流を導通しながら、約1時間後常温から400℃

まで昇温しその温度で30分間保持して金属触媒物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(6.9部)を得た。このルテニウム触媒に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.847部)および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.888部)を水(5部)に溶解した溶液を前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い4.6%Co-2.8%Mn₂O₃-0.67%Ruを担持させた3元組成系触媒(7.88部)を得た。

実施例8

実施例1の方法によつてアルミナ成形担体(直径1mm×長さ5~10mm)に、5%Co-0.9%Mn₂O₃-0.85%Ruを担持させた触媒上へ、第1表に示す供試ガスを圧力10 kg/cm²G, SV 2500 hr⁻¹ 温度230℃で1回通過させたとこころCO転化率100%で、第2表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例1における場合と同一サイズのアルミナ成形担体に5%コバルトを担持させた一元組成系触媒上に、第1表に示す供試ガスを本実施例と同一条件で1回通過させた場合の結果を第2表に併記する。

場合と同一の水素と一酸化炭素とからなる供試ガスを実施例8に述べた条件と同様の圧力、SVおよび温度条件で1回通過させたとこころ、CO転化率100%で、第3表に示す組成よりなるガスを得た。

第 3 表

組 成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
容 積 %	76.1	8.7	1.2	0.2	13.8

実施例5

実施例2の方法によつてシリカ成形担体(直径0.5~2mm)に、4.6%Co-2.8%Mn₂O₃-0.67%Ruを担持させた本発明の触媒(第1の触媒)と、同じシリカ成形担体に4.8%Ni-2.4%La₂O₃-0.67%Ruを担持した第2の触媒とを組み合わせ、実施例8の場合と同一組成の水および一酸化炭素を含む供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なお、この時の条件は、第1の触媒上を通過させるときはSV 2500 hr⁻¹、温度240℃、圧

第 1 表

組 成	H ₂	CO	Ken 1/H ₂ S
容 積 %	75	25	4.040

第 2 表

組 成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
本 発 明	80.4	9.5	1.8	0.2	14.6
比 較 例	94.5	1.4	0.4	0.0	3.7

以上の結果から明らかなとおり、実施例1の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に較べて、生成ガス中のC₂~C₄炭化水素含有率が高い。

実施例4

実施例2の方法によつてシリカ成形担体(直径0.5~2mm)に、4.6%Co-2.8%Mn₂O₃-0.67%Ruを担持させた触媒上へ、実施例8の

力20 kg/cm²Gで、第2の触媒上を通過させるときは、SV 1600 hr⁻¹であり、その時の条件は第1の触媒上を通過させる場合と同様に行つた。この結果CO転化率は100%で第4表に示す組成よりなるガスを得た。

第 4 表

組 成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	Ken 1/H ₂ S
容 積 %	83.5	4.7	1.5	0.8	0.0	10.160

以上の結果から明らかなとおり、本発明による第1の触媒と第2の触媒とを組み合わせ、これに水素と一酸化炭素とを含む低カロリーガスを接触させることにより、メタンのほか、炭化水素が2~4の炭化水素を含有し、二酸化炭素を含有しない高カロリーガスが得られることが分かる。

実施例6

実施例5で使用したものと同一2つの触媒を組み合わせ、第5表に示すような組成の供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なおこのときの条件は第1の触媒上をSV

2,000 hr、温度240℃、圧力20 kg/cm² Gで通過させ、ついで第2の触媒上を通過させる時は、SV1,000 hr⁻¹、温度280℃で、その他の条件は、第1の触媒上を通過させる場合と同様とした。この結果、CO転化率は100%で、第6表に示す組成よりなるガスを得た。

第 5 表

組成	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	Kcal/Nm ³
容積%	51.7	16.0	25.1	2.7	1.8	0.9	1.8	4,900

第 6 表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	O ₂	N ₂	Kcal/Nm ³
容積%	86.7	7.8	0.9	0.6	0.0	0.0	4.0	10,000

以上の結果から明らかなように、本発明の第1の触媒と、第2の触媒とを組み合わせ、これに第5表に示すような組成成分の供試ガスを接触させることにより、10,000 Kcal/Nm³の高カロリーガスを得ることができ、なおかつ供試ガス中に含まれる酸素も、反応の選択性にならぬ燃焼を与

えることなく完全に除去できることが分かる。

出願人 武 井 昌 司

同 乾 智 行

同 関西熱化学株式会社

代理人 弁護士 植 木 久

特許庁長官 武 井 昌 司 (自記)

昭和58年 3月29日

特許庁長官 武 井 昌 司 (自記)

1. 事件の表示
昭和57年特許願第155560号
2. 発明の名称
高カロリーガス製造用触媒とその製造法
および高カロリーガスの製造法
3. 出願をする者
事件との関係 特許出願人
京都市左京区桃山学院高等部 5番地
武 井 昌 司 (ほか2名)
4. 代理人 武 井 昌 司
大阪市北区堂島2丁目3番7号
ミコービル
電話 大阪(06) 343-2325 (代)
(7540) 弁護士 植 木 久
5. 出願の対価
明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄
6. 出願の内容
(1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。
(2) 明細書の所定箇所を別紙訂正表の通り訂正します。

特許請求の範囲

(1) シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテチウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：3～15% (重量%、以下同じ)
酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する日、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)～(5:2)を満足する日である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカまたはアルミナよりなる担体に、白金

昭和59年 8月30日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第155560号

2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法
および高カロリーガスの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
京都市左京区修学院高部町5番地
武 上 善 信 (ほか2名)

4. 代 理 人 〒530

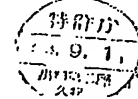
大阪市北区堂島2丁目3番7号
シンコービル
電話 大阪(06) 343-2325 (代)

(7540) 弁理人 植 本 久

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

6. 補正の内容



- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。
- (2) 明細書第7頁下から第3行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (3) 同第8頁第9行目の「 \geq 5%」を「3 ~ 15%」に訂正します。
- (4) 同第8頁下から第3行目の「シリカまたはアルミナの担体に、まず」を「シリカおよび／またはアルミナの担体に触媒基質を担持させるに当り、該担持工程が」に訂正します。
- (5) 同第9頁下から第8行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (6) 同第10頁第2行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (7) 同第12頁第7行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミ

ナ」に訂正します。

- (8) 同第12頁第13行目の「調整」を「調整製」に訂正します。
- (9) 同第12頁第14行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (10) 同第14頁第8行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (11) 同第14頁下から第6行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび／またはアルミナ」に訂正します。
- (12) 同第24頁を別紙第24 ~ 29頁と差し換えます。

特許請求の範囲

(1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：3～15%（重量%、以下同じ）、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(10) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(11) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(12) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

体に触媒基質を担持させるに当り、該担持工程が白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる第2工程とよりなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第5～7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

(13) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせ担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14) 第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第13項記載の高カロリーガスの製造法。

(15) 第1触媒において鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第13又は14項記載の高カ

えることなく完全に除去できることが分かる。

実施例 7

比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の市販アルミナ担体 (10.5 部) に $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.5 部) に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに転動しながら一晚風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ 10 ~ 11 容量% のアンモニアと 6 容量% 水蒸気になるように調整した雰囲気中に 120 秒間曝露し、ついで空気中で約 350°C まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに水素濃度 20 容量% を含む酸素気流を導通しながら電気が中常温から 400°C まで昇温しその温度で 30 分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒 (11.0 部) を得た。このルテニウム触媒に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.6 部) および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.2 部) を水 (5 部) に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い 10 % Co - 6 % Mn の 3 元組成系触媒を得た。

触媒 (12.2 部) を得た。

実施例 8

実施例 1 の方法のよってアルミナ成形担体に、5 % Co - 0.3 % Mn の 3 元組成系触媒を担持させた触媒上へ、第 1 表に示す供試ガスを圧力 $10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、 $\text{SV } 2500 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 270°C で 1 回通過させたところ CO 転化率 100 % で、第 7 表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例 1 における場合と同サイズのアルミナ成形担体に 5 % Co 、0.3 % Mn の 3 元組成系触媒上に、第 1 表に示す供試ガスを本実施例と同条件で 1 回通過させたところ、 CO 転化率 65 % で第 7 表に併記するような結果を得た。

(以下省略)

第 7 表

組 成	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2
本発明 容量%	80.4	5.3	2.3	1.0	11.0
比較例 容量%	81.2	1.3	0.7	0.4	16.4

(以下省略)

以上の結果から明らかとなり、実施例1の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に較べ、生成ガス中のCO～CO₂炭化水素含有率が高いと共に反応活性も高い。

実施例9

実施例7の方法によってアルミナ成形担体（直径0.5～2mm）に、10%CO～6%Mn₂O₃

2%Rrを担持させた触媒上へ、実施例9の場合と同様の水素と酸化炭素とからなる混合ガスを実施例9に述べた条件と同様の圧力でSV5500h⁻¹および温度290℃で1回通過させたところ、CO炭化水素100%で次の組成に示す組成よりなるガスを得た。

(以下全成分)
炭化水素
CO₂

組 成

組 成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
容 量 %	80.5	4.7	2.3	1.0	11.4

特 許 出 願 書 (自 願)

昭和58年 9月 9日



特許庁長官 若 杉 和 太 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第155560号

2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法
および高カロリーガスの製造法

3. 出願をする者

事件との関係 特許出願人
京都府左京区修学院高部町5番地
式 上 洋 行 (ほか2名)

4. 代理人

〒530
大阪市北区堂島2丁目3番7号
シンコービル
電話 大阪(06) 343-2325(代)
(7540) 弁理士 植 木 久

5. 出願の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

6. 補正の内容

方式
新 案



(1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。

(2) 明細書第8頁下から第4行～第9頁第1行の「本発明の触媒を……る。」を下記の文章に訂正します。

「本発明の触媒を調製するに当たっては、触媒担持量が小さい場合、例えば触媒全担持量が10%以下のときはシリカおよび／またはアルミナよりなる担体にまず白金族金属を担持させ、つぎにこれに鉄族金属と酸化マンガンを同時に担持させる。」

(3) 同第9頁第11行の「確認された。」の後へ下記の記事を挿入します。

「一方、触媒成分の全担持量が全触媒に対して10%以上と多い場合には、例えば、まず鉄族金属と酸化マンガンを同時に担持させ、そのあと白金族金属を担持させた3元組成系触媒あるいは白金族金属と鉄族金属と酸化マンガンを同時に担持させた3元組成系触媒でもその複合効果が発揮され、CO～

- Ｃ）の酸化水素を含む高カロリーガスを得ることができる。」
- (4) 同第29頁を別紙第29～31頁と差し換えます。

(1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：3～15%（重量%、以下同じ）、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に触媒基質を担持させるに当り、該担持工程が白金族金属を担持させる工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる工程を含むことを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第5～7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせ担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを流通させることを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(10) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(11) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(12) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

(13) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14) 第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第13項記載の高カロリーガスの製造法。

(15) 第1触媒において鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5：1)～(5：4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30：1)～(5：2)を満足する量である特許請求の範囲第13又は14項記載の高カロ

実施例10

比表面積60 m²/gの市販アルミナ担体(11.0部)に、Co(NO₃)₂・6H₂O(6.6部)およびMn(NO₃)₂・6H₂O(4.2部)を水(5部)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに転動しながら一晩乾燥し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10～11容量%のアンモニアと6容量%の水蒸気になるように調整した雰囲気にて20秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに、水蒸気濃度20容量%を含む空気を導通しながら、約1時間で常温から400℃まで昇温しその温度で30分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、コバルト-酸化マンガン触媒(12.5部)を得た。この触媒にRuCl₃・3H₂O(0.5部)を水(5部)に溶解した溶液を前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い10%Co-6%Mn₂O₃-2%Ruを担持させた3元組成系触媒(12.8部)を得た。

実施例11

実施例10の方法によってアルミナ担体(直径0.5～2mm)に、10%Co-6%Mn₂O₃-2%Ruを担持させた本発明の触媒上へ実施例8の場合と同じ組成の水素および一酸化炭素を含む供給ガスを実施例9に述べた条件と同様の圧力、SVおよび温度条件で1回通過させた。この結果CO転化率は100%で第9表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下略)

昭和58年11月28日

第 9 表

組 成	C H 4	C 2 H 6	C 3 H 8	C 4 H 10	C O 2
質量%	75.8	7.8	5.2	2.6	8.5

出 願 人 武 上 善 信
 同 族 智 行
 同 関西熱化学株式会社
 代理人 弁理士 植 木 久

特許庁長官 若 杉 和 夫 閣

1. 事件の表示
昭和57年特許願第155560号
2. 発明の名称
高カロリーガス製造用触媒とその製造法
および高カロリーガスの製造法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
京都市左京区修学院高部町5番地
武 上 善 信 (ほか2名)
4. 代 理 人 〒530
大阪市北区堂島2丁目3番7号
シンコービル
電話 大阪(06) 343-2325 (代)
(7540) 弁理士 植 木 久
5. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄
6. 補正の内容

- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。
- (2) 明細書第8頁下から第3行の「シリカおよび／またはアルミナの担体に触媒基質を……」を「シリカおよび／またはアルミナの担体に触媒を……」に訂正します。
- (3) 同第24頁第4行の「(0.5部)」を「(0.6部)を水(5部)」に訂正します。
- (4) 同第25頁第3行の「方法のよって」を「方法によつて」に訂正します。

特許請求の範囲

- (1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを細み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。
- (2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (4) 鉄族金属：3～15%（重量%、以下同に）、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（30：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に触媒を担持させるに当り、該担持工程が白金族金属を担持させる工程と、鉄族金属と酸化マンガンを同時に担持させる工程を含むことを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5：1)～(5：4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30：1)～(5：2)を満足する量である特許請求の範囲第5～7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガ

と白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(10) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(11) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(12) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5：1)～(5：4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30：1)～(5：2)を満足する量である特許請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

(13) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14) 第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第13項記載の高カロリーガスの製造法。

(15) 第1触媒において鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5：1)～(5：4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30：1)～(5：2)を満足する量である特許請求の範囲第13又は14項記載の高カロリーガスの製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.